



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 09 760 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 09 760.7
㉔ Anmeldetag: 5. 3. 99
㉕ Offenlegungstag: 21. 10. 99

㉖ Int. Cl.⁶:
C 07 D 307/83
C 07 D 307/82
C 07 D 311/04
C 09 K 19/34
G 09 F 9/35

DE 199 09 760 A 1

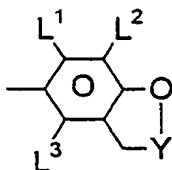
⑥⑥ Innere Priorität:
198 17 147. 1 17. 04. 98

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

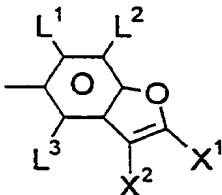
⑦② Erfinder:
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Krause,
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Tarumi, Kazuaki,
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Pauluth,
Detlef, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Benzofuran-Derivate
⑤⑦ Benzofuran-Derivate der Formel I
 $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-W$
worin W



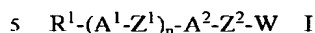
oder



sowie R^1 , A^1 , A^2 , Z^1 , Z^2 , n , L^1 , L^2 , L^3 , Y , X^1 und X^2 die angegebene Bedeutung haben, eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

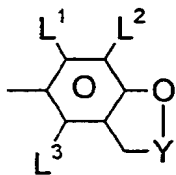
DE 199 09 760 A 1

Die Erfindung betrifft Benzofuran-Derivate der Formel I

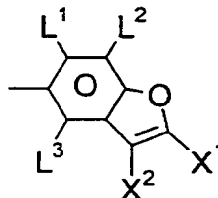


worin W

W



oder



L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F,
 Y CF_2 , $C=O$, $C=CF_2$ oder $CH-CHF_2$,

X^1 und X^2 jeweils unabhängig voneinander H, F, CN, einen unsubstituierten oder einen durch ein oder mehrere Fluor-
 atome substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, oder einen unsubsti-
 tuierten oder einen durch ein oder mehrere Fluoratom substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Al-
 kenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen,

R^1 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substitu-
 ierten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei
 in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch

-O-, -S-, \diamond -CO-, -CO-O-, -O-CO-

oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen

a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-und/oder -
 S- ersetzt sein können

b) 1,4-Cyclohexenylrest,

c) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-
 2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ oder eine

einfachbindung

und

n 0,1 oder 2

bedeuten,

wobei

(a) mindestens einer der Reste L^1 bis L^3 F bedeutet, oder

(b) X^2 eine andere Bedeutung als H besitzt,

wenn X^1 ein unsubstituierter Alkyl- oder Alkoxyrest ist

und Verbindungen ausgeschlossen sind, worin L^1 und L^2 F, L^3 und X^2 H und X^1 H oder unsubstituiertes Alkyl bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen der allgemeinen Formel I als Komponenten
 flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüs-
 sigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere
 für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerich-
 teter Phasen DAP oder ECB (electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.
 Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität
 gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Ei-
 genschaften.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die
 als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien
 geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Dis-
 plays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und weisen vorteilhafte
 Werte für die "holding ratio" auf. Insbesondere zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch negative bis stark po-
 sitive dielektrische Anisotropien $\Delta\epsilon$, mittlere bis extrem hohe optische Anisotropien Δn und ein günstiges Phasenverhal-
 ten aus.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristalli-

nen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein.

Aus der JP 07179856 sind ähnliche Benzofuran-2,5-diyl-Verbindungen bekannt, die jedoch vorzugsweise für Anwendungen in smektischen Mischungen geeignet sind.

Aus der DE 43 00 066 sind fluorhaltige Benzofurane und 2,3-Dihydrobenzofurane bekannt, die jedoch in 6-Stellung durch einen Rest substituiert sind, der mindestens einen Ring enthält.

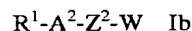
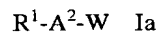
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssig kristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, wobei die flüssigkristallinen Medien mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige flüssigkristalline Medien enthalten.

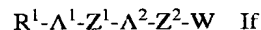
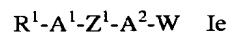
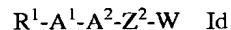
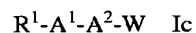
Vor- und nachstehend haben R^1 , A^1 , Z^1 , n , A^2 , Z^2 , L^1 , L^2 , L^3 , Y , X^1 , X^2 und W die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

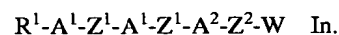
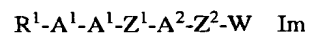
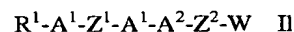
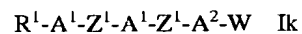
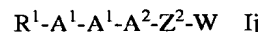
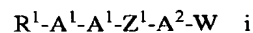
Die Verbindungen der Formel I umfassen Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ic bis If:

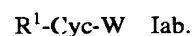
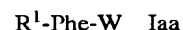


sowie Verbindungen mit fünf Ringen der Teilformeln Ig bis In:

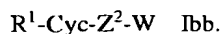
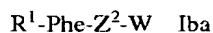


Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, Ig, Ih und Ii bevorzugt.

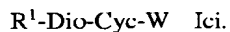
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa und Iab:



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba und Ibb:

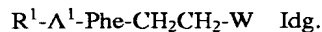
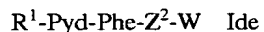
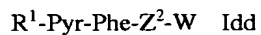
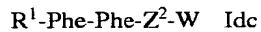
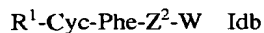
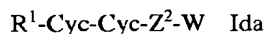


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Ici:

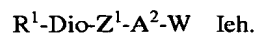
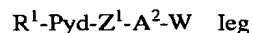
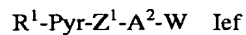
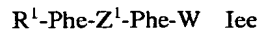
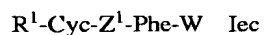
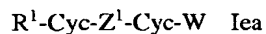


Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icb, Icc, Ice, Ich und Ici besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idg:

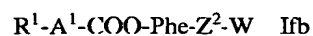
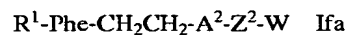


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Ieh:



Darunter sind diejenigen der Teilformeln Iea, Ieb, Iec und Iee besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ife:



R^1 -Cyc- Z^1 -Cyc- Z^2 -W Ifc

R^1 -Phe- Z^1 -Phe- Z^2 -W Ifd

R^1 -Cyc-CH₂CH₂-Phe- Z^2 -W Ife.

5

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ig bis In umfassen diejenigen der Teilformeln Io bis Iv:

R^1 -A¹-Cyc-Cyc-W Io

10

R^1 -A¹-Cyc-Phe-W Ip

R^1 -A¹-CH₂CH₂-A¹-Phe-W Iq

15

R^1 -Cyc- Z^1 -A¹- Z^1 -Phe-W Ir

R^1 -Phe-Phe-Phe-W Is

R^1 -Phe- Z^1 -A¹-Phe-W It

20

R^1 -A¹-Phe- Z^1 -Phe-W Iu

R^1 -A¹- Z^1 -Cyc-Phe- Z^2 -W Iv.

25

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R^1 vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl, ferner bevorzugt Alkoxy. Besonders bevorzugt ist R^1 ein geradkettiger unsubstituierter Alkylrest oder ein geradkettiger unsubstituierter Alkenylrest. Unter den Alkenylresten sind Vinyl und die 1E- und 3E-Alkenylreste bevorzugt.

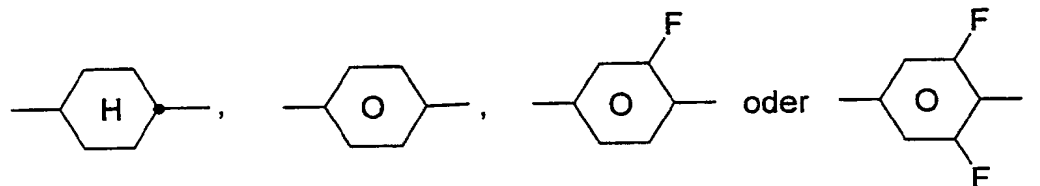
A¹ und A² bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bco, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

30

Ist der Ring A¹ zweimal vorhanden, so können die beiden Ringe gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Dasselbe gilt auch für die Brücke Z¹.

A¹ und/oder A² bedeuten bevorzugt jeweils unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes 1,4-Phenylen. Besonders bevorzugt bedeuten A¹ und/oder A²

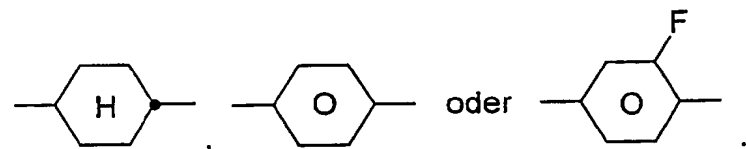
35



40

Ganz außerordentlich bevorzugt bedeuten A¹ und/oder A² jeweils unabhängig voneinander

45



50

n ist vorzugsweise 0 oder 1.

Z¹ und Z² bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -CH₂CH₂-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung und ganz außerordentlich bevorzugt eine Einfachbindung.

55

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten n 0 und Z² -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung oder es bedeuten n 1 und Z¹ und Z² eine Einfachbindung.

Im Strukturelement W bedeutet Y vorzugsweise CO, CF₂ oder C=CF₂, insbesondere bevorzugt bedeutet Y CO.

X¹ bedeutet vorzugsweise H, F, CN, einen unsubstituierten oder einen durch ein oder mehrere Fluoratome substituierten Alkylrest.

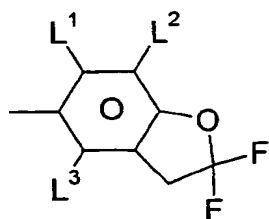
60

X² bedeutet vorzugsweise H, F oder CN, insbesondere H oder F.

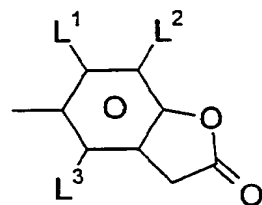
Die Formeln (1) bis (9) stellen bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W dar:

65

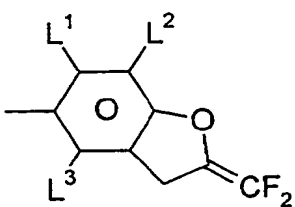
(1)



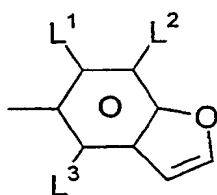
(2)



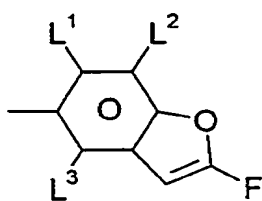
(3)



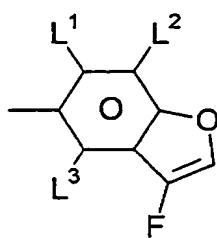
(4)



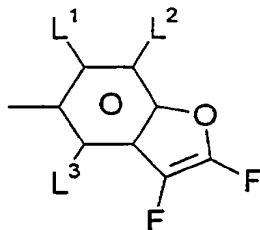
(5)



(6)

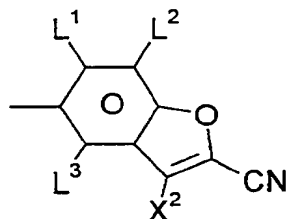


(7)



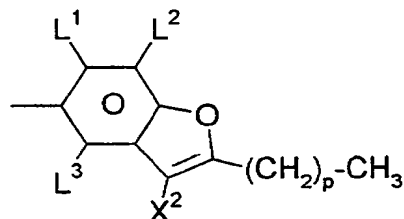
5

(8)



15

(9)



25

p = 0 bis 6

30

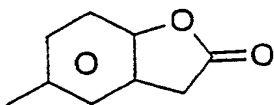
In einer bevorzugten Ausführungsform ist X^1 F oder CN und mindestens einer der Reste L^1 bis L^3 ist F oder X^2 besitzt eine andere Bedeutung als H.

35

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist X^1 ein unsubstituierter Alkenyl- oder Alkenyloxyrest oder ein durch ein oder mehrere Fluoratome substituierter Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest und mindestens einer der Reste L^1 bis L^3 ist F oder X^2 besitzt eine andere Bedeutung als H.

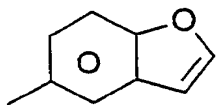
Besonders bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W stellen die Formeln (2a) und (4a) dar:

40



(2a)

45



(4a)

50

Falls R^1 in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy oder Undecoxy.

Falls X^1 und/oder X^2 jeweils unabhängig voneinander in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undoxy oder Dodecoxy.

55

Falls R^1 Oxaalkyl bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

60

Falls R^1 , X^1 und/oder X^2 jeweils unabhängig voneinander einen Alkenylrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 2 bis 10 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

65

Falls R^1 , X^1 und/oder X^2 jeweils unabhängig voneinander einen Alkenyloxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 2 bis 10 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Vinyloxy, Prop-1- oder Prop-2-enyloxy, But-1-, 2- oder But-3-enyloxy, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyloxy, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyloxy, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyloxy, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyloxy, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyloxy, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyloxy.

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese Gruppen bevorzugt benachbart. Somit beinhaltet dieser Rest eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxy-carbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^1 einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine der Doppelbindung benachbarte CH_2 -Gruppe durch -CO- oder -CO-O- oder -O-CO- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl oder 8-Methacryloyloxyoctyl.

Falls R^1 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF_3 in α -Position.

Falls R^1 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in α -Position.

Falls X^1 und/oder X^2 jeweils unabhängig voneinander einen durch ein oder mehrere F-Atome substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest bedeuten, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. In diesem Fall bedeuten X^1 und/oder X^2 jeweils unabhängig voneinander insbesondere bevorzugt CHF_2 , CF_3 , $OCHF_2$, OCF_3 , CHF_2CF_3 , CF_2CHF_2 , OCH_2CHF_2 , OCH_2CF_3 , $OCHF_2CF_3$, OCF_2CHF_2 , OC_2F_5 , $CH=CHF$, $CH=CF_2$, $CF=CF_2$, $OCH=CF_2$, $OCF=CF_2$, $C_2H_4CHF_2$, $CF_2CH_2CF_3$, $OCH_2CF_2CHF_2$, $OCH_2C_2F_5$, $OCF_2CHF_2CF_3$, $OCF=CF_2CF_3$, $O(CH_2)_3CF_3$, $OCH_2C_3F_7$ oder $OCF=CF-C_2F_5$ und außerordentlich bevorzugt CHF_2 , CF_3 , $OCHF_2$, OCF_3 , $OCHF_2CF_3$, OC_2F_5 oder $OCH=CF_2$.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 , X^1 und/oder X^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien. Die optisch inaktiven Verbindungen der Formel I sind jedoch bevorzugt.

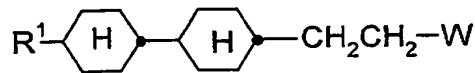
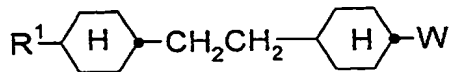
Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 , X^1 und/oder X^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

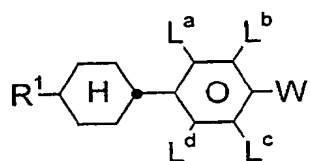
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

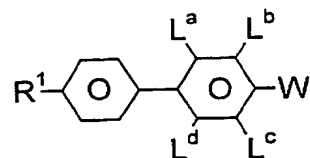
Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I11:





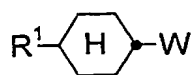
I4

5



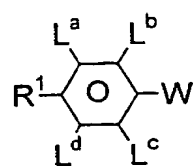
I5

10



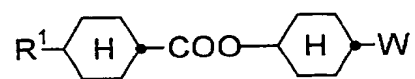
I6

15



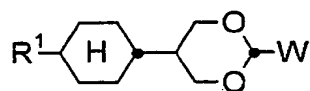
I7

20



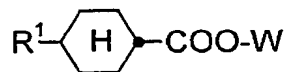
I8

25



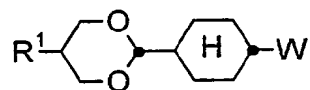
I9

30



I10

35



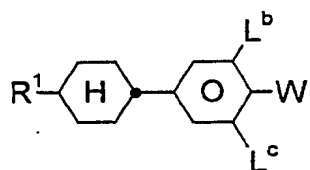
I11

40

L^a, L^b, L^c, L^d = jeweils unabhängig voneinander H oder F.

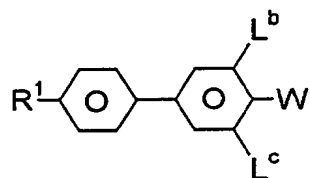
Besonders bevorzugte Formeln aus der Gruppe der Teilformeln I1 bis I11 sind die Formeln I1, I4, I5 und I10. Unter den Formeln I4 und I5 sind insbesondere die Unterformeln I4a und I5a bevorzugt.

45



I4a

50



I5a

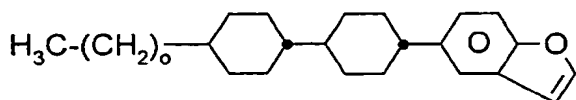
55

60

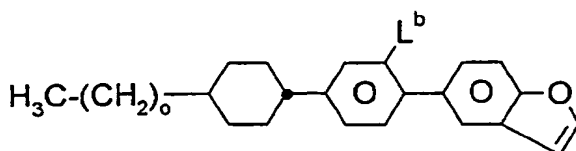
L^b, L^c = jeweils unabhängig voneinander H oder F.

Weitere bevorzugte Unterformeln der Formeln I1, I4a, I5a und I10 sind die Formeln I1a, I4a1, I5a1 und I10a:

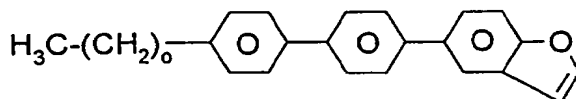
65



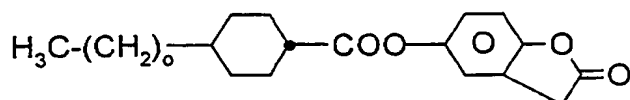
I1a



I4a1



I5a1



I10a

$o = 2, 3, 4 \text{ oder } 5,$

$\text{L}^b = \text{H} \text{ oder } \text{F}$

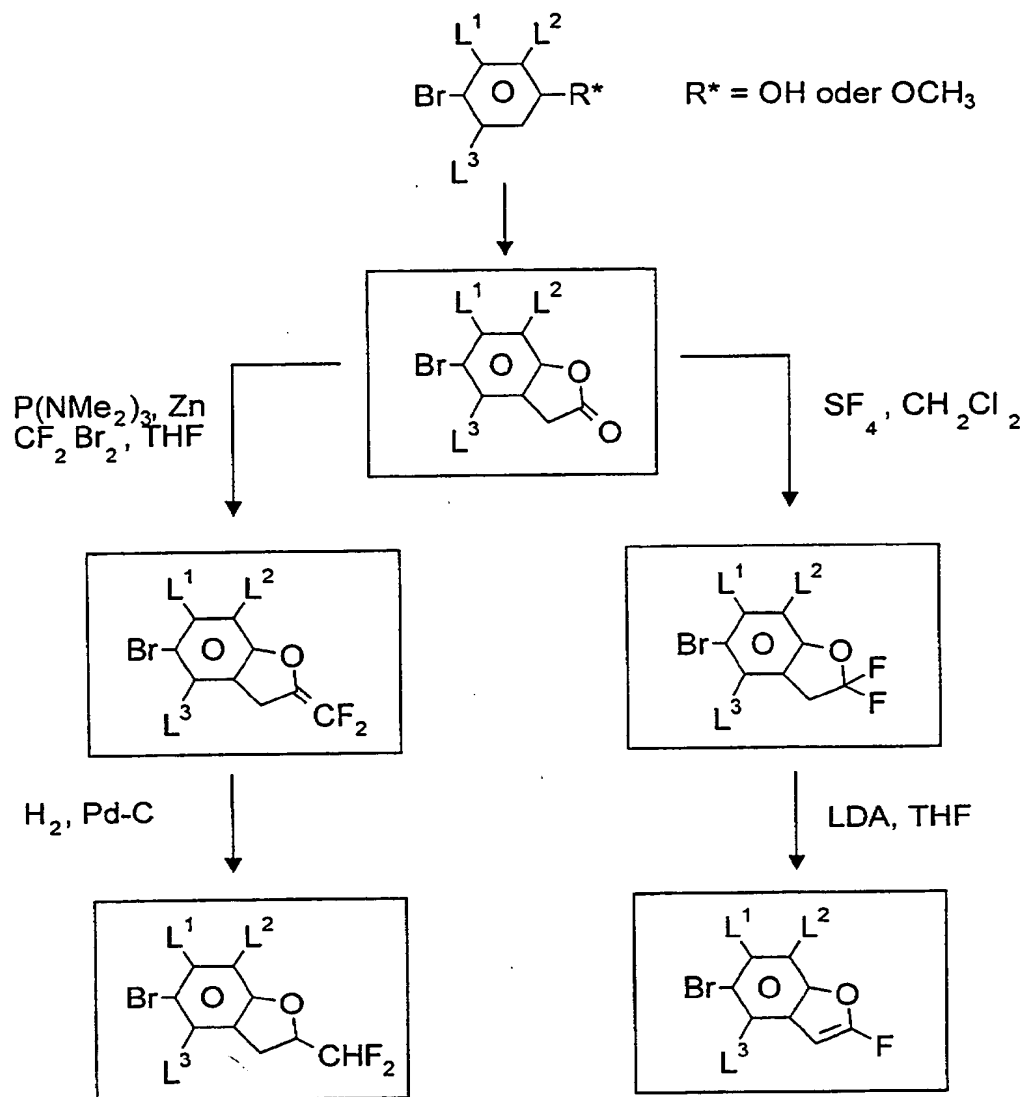
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

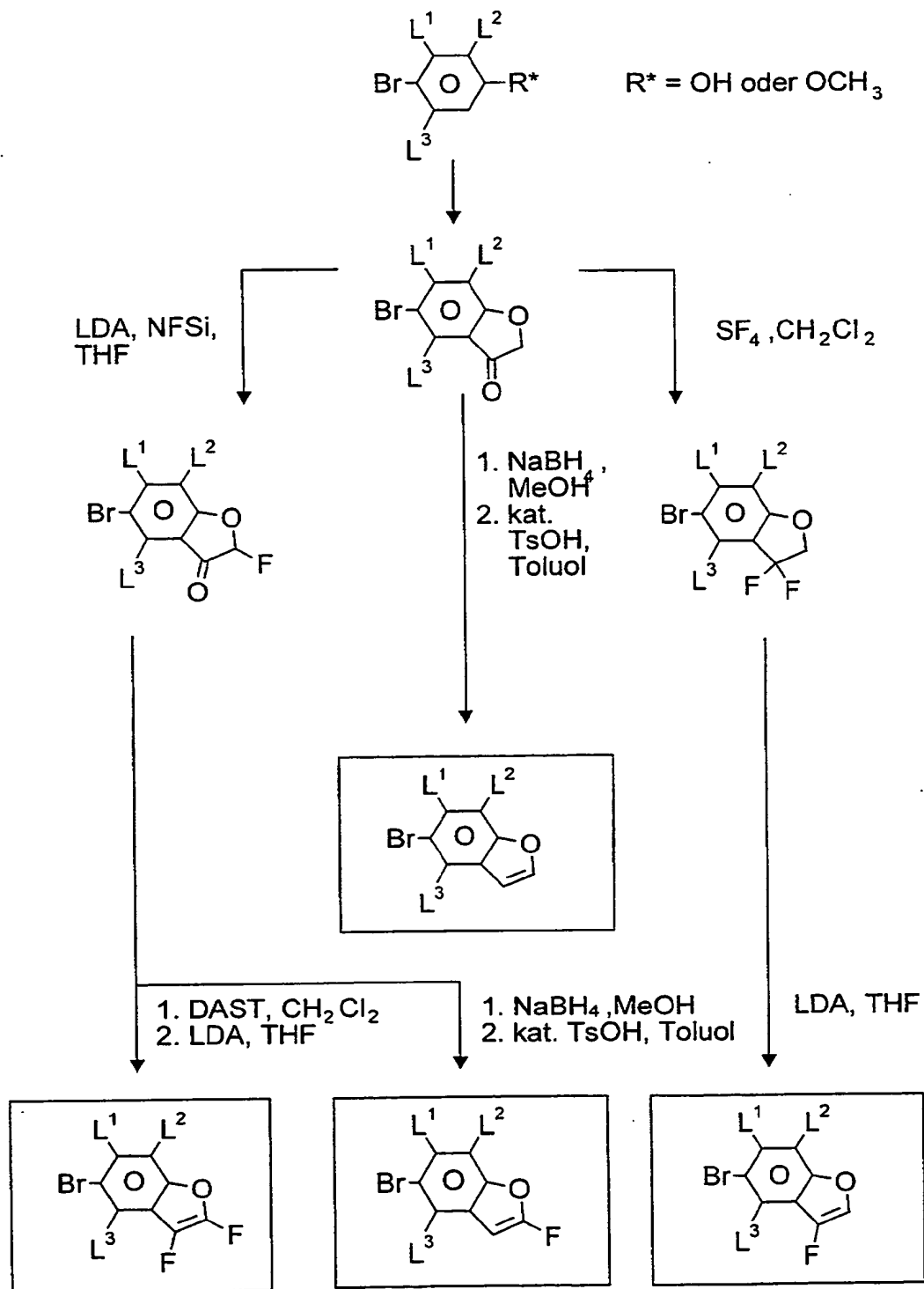
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata 1 bis 8 hergestellt werden:

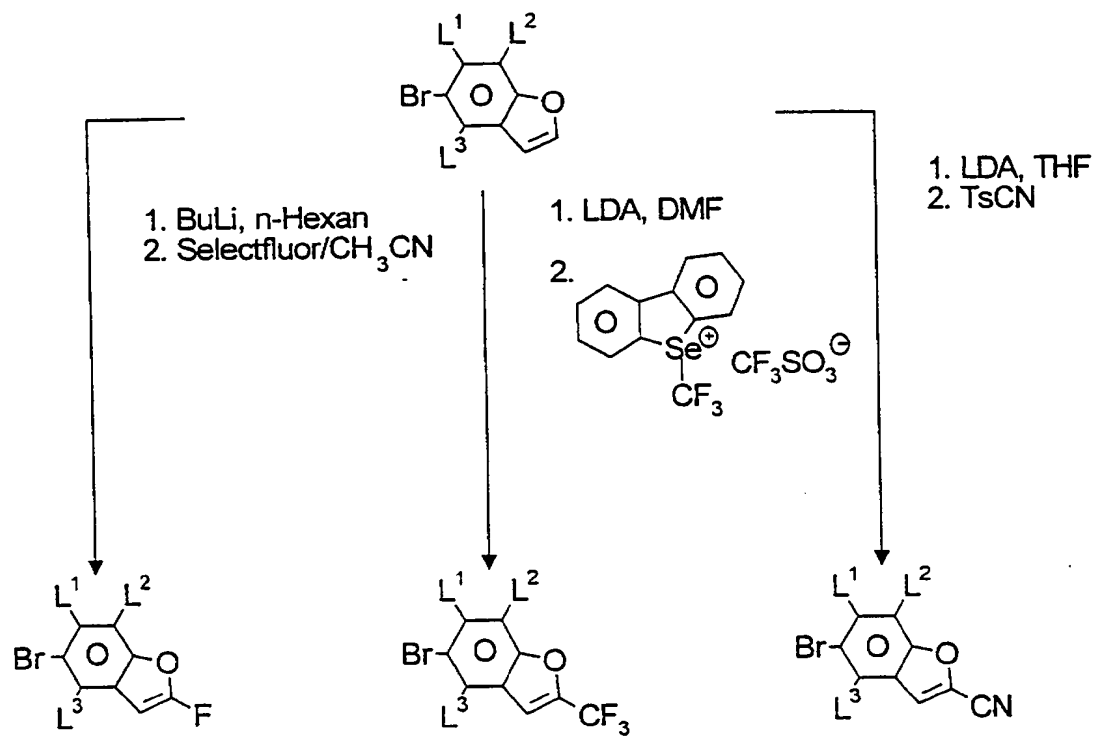
Darstellung von Br-W



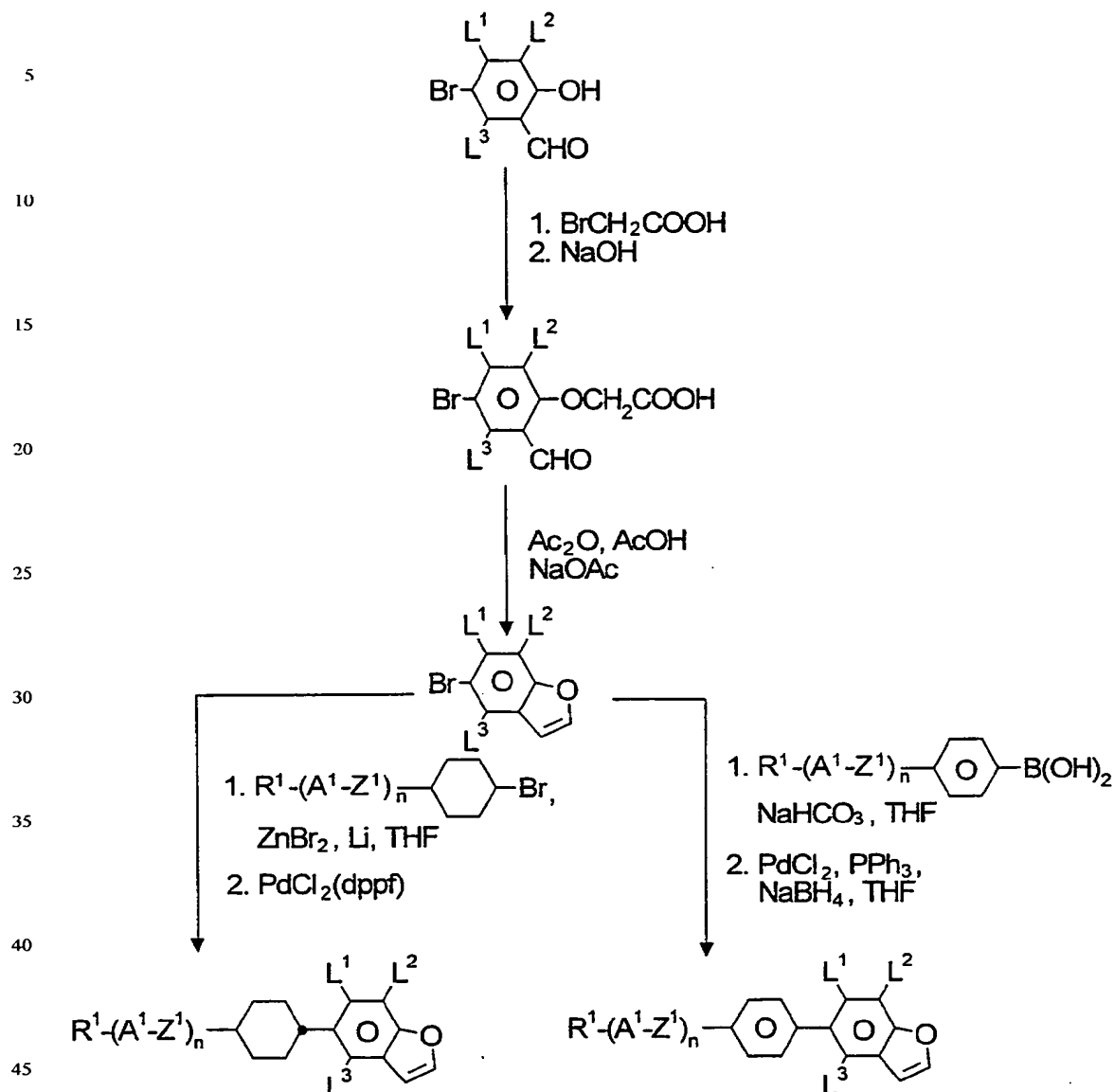
Darstellung von Br-W



Darstellung von Br-W



Schema 4



Die Anknüpfung der analog den Schemata 1 bis 4 hergestellten Verbindungen Br-W an den mesogenen Grundkörper $\text{R}^1-(\text{A}^1-\text{Z}^1)_n-\text{A}^2-\text{Z}^2$ kann nach literaturbekannten Methoden erfolgen.

Die Verknüpfung eines nichtaromatischen Rings mit einem aromatischen Kern oder die Verknüpfung zweier aromatischer Kerne kann beispielsweise wie in Schema 4 dargestellt erfolgen.

Die Darstellung von Verbindungen der Formel I, in denen Z^2 eine Einfachbindung und der Rest A^2 ein 1,3-Dioxan-2,5-diylrest ist, kann beispielsweise durch Acetalisierung eines Diols mit einem Aldehyd erfolgen, z. B. in Gegenwart einer Säure wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. n-Pentan, Cyclohexan oder Toluol. Die Darstellung der Aldehyde OHC-W aus den Arylbromiden Br-W kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man die Arylbromide mit Magnesium in die entsprechenden Grignard-Verbindungen überführt, diese mit Orthoameisensäuretriethylester umsetzt und das Reaktionsprodukt hydrolysiert (C. A. Dornfeld, G. H. Coleman, Org. Synth. III, 701 (1955)).

Die aromatischen Aldehyde OHC-W lassen sich z. B. auch aus den entsprechenden Nitrilen erhalten, indem diese beispielsweise mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid umgesetzt und anschließend hydrolysiert werden (Stephen-Reduktion).

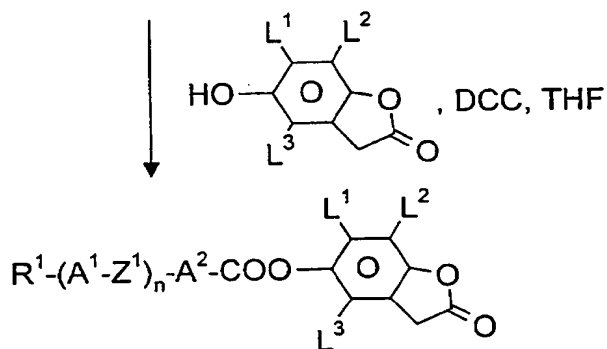
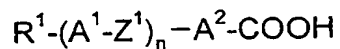
Die Nitrile NC-W können z. B. erhalten werden, indem man die entsprechenden Arylbromide beispielsweise mit Cyaniden wie z. B. Kupfercyanid umsetzt (L. Friedman, H. Shechter, J. Org. Chem. 26, 2522 (1961); M.S. Newman, H. Boden, J. Org. Chem. 26, 2525 (1961); Mowry, Chem. Rev. 42, 189 (1948)).

Die Darstellung der Verbindungen der Formel I, in denen Z^2 -O-CO- oder -CO-O- ist, kann beispielsweise durch Veresterungsreaktionen aus den Carbonsäuren HOOC-W oder aus den Phenolen HO-W (oder aus deren reaktionsfähigen Derivaten) erfolgen. Zum Aufbau von Estern, in denen Z^2 -O-CO- bedeutet, können die Nitrile NC-W z. B. in die entsprechenden Carbonsäuren überführt werden, z. B. durch Erhitzen in Gegenwart von Mineralsäuren. Zum Aufbau von

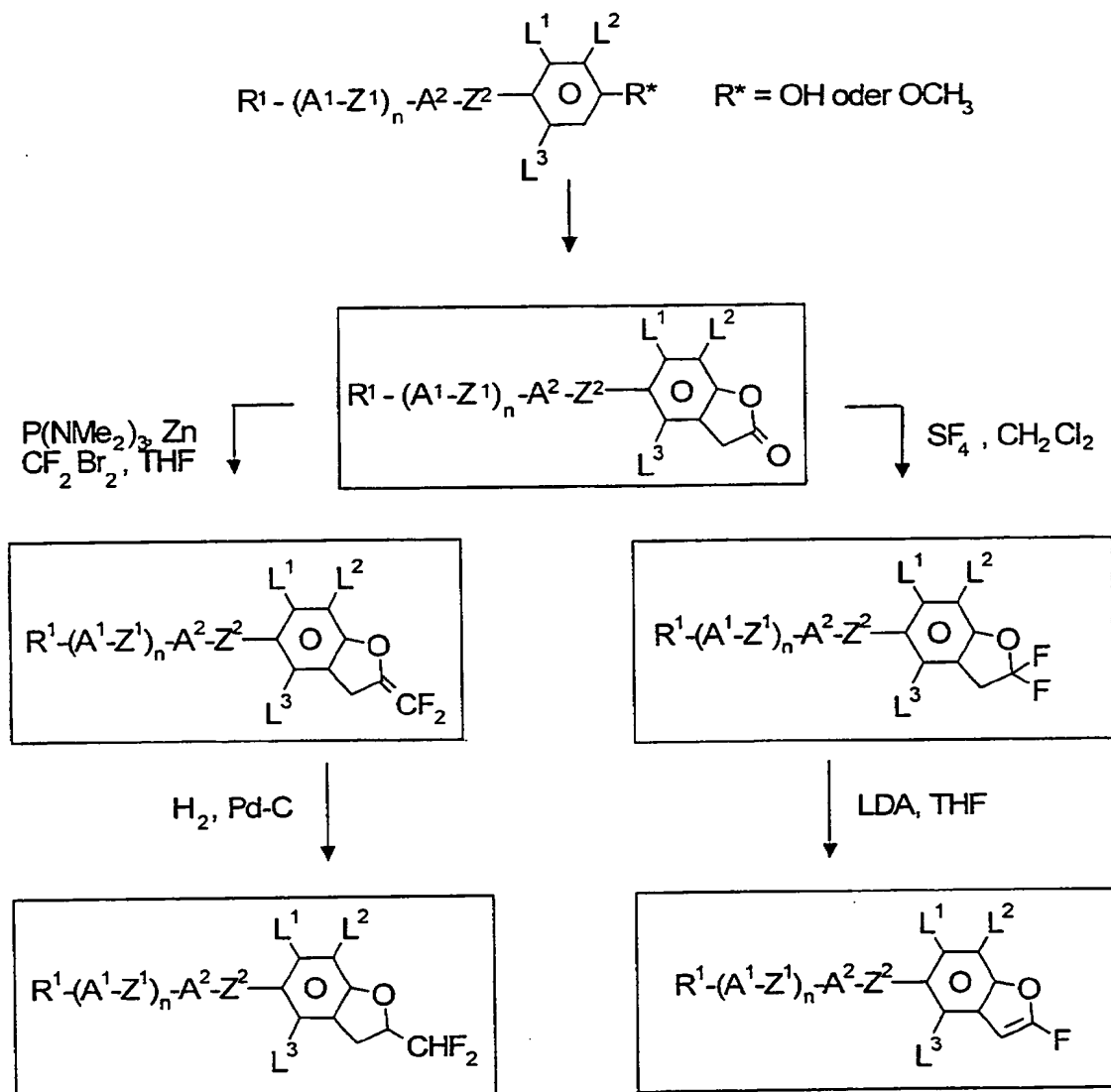
Estern, in denen Z^2 -CO-O- bedeutet lassen sich die Arylbromide Br-W z. B. in Phenole HO-W umwandeln. Hierzu können die Arylbromide beispielsweise zunächst mit Diboran und Lithium in THF umgesetzt und anschließend mit alkalischem H_2O_2 oxidiert werden (G.M. Pickles, F.G. Thorpe, J. Organomet. Chem 76, C23 (1974)).

Ausgehend von den Phenolen HO-W können durch Veretherung beispielsweise auch Verbindungen der Formel I erhalten werden, in denen Z^2 -CH₂O- bedeutet. Ether der Formel I, in denen Z^2 -OCH₂- bedeutet, können beispielsweise durch Veretherung der Verbindungen HOCH₂-W (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) erhalten werden. Die entsprechenden Alkohole lassen sich z. B. durch Reduktion der Aldehyde OHC-W erhalten.

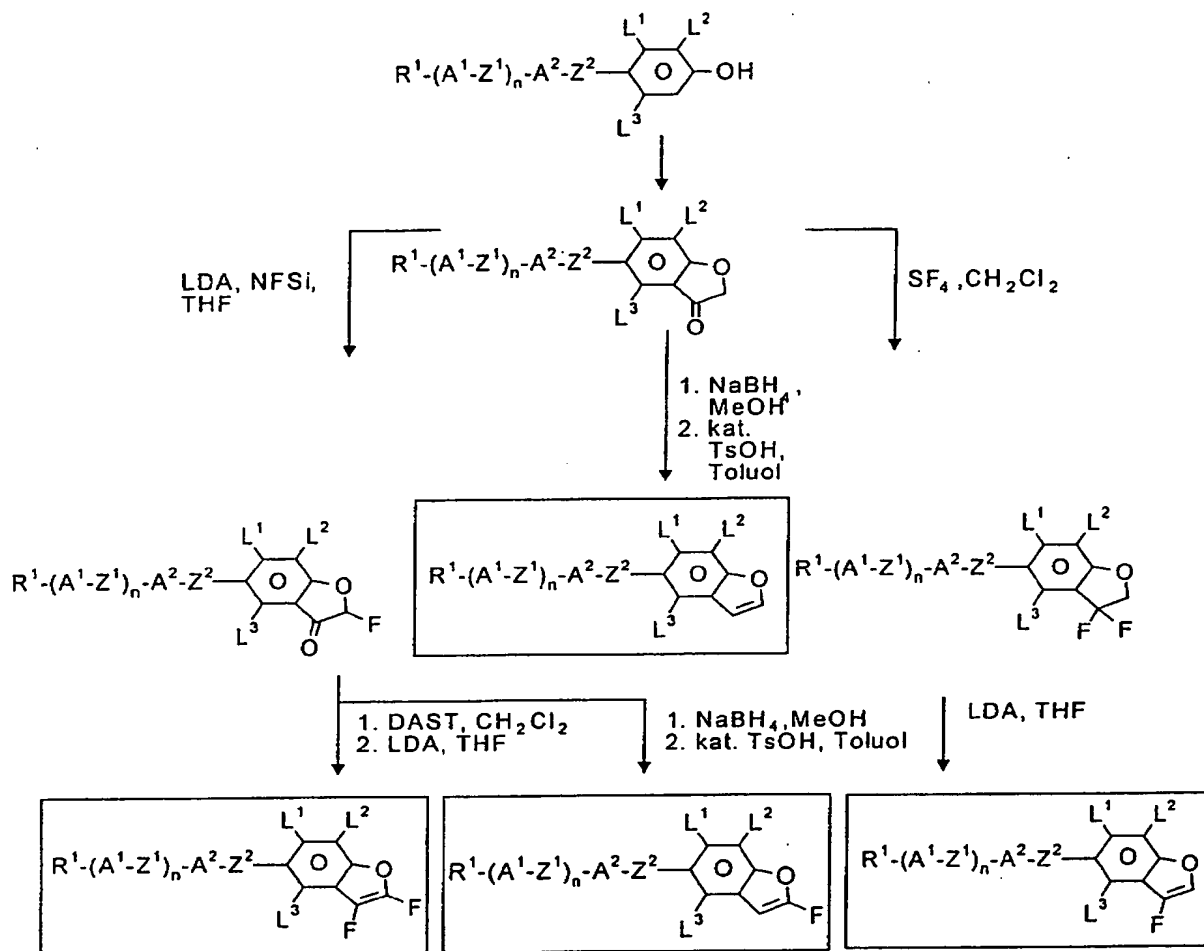
Schema 5



Schema 6



Schema 7



Schema 8



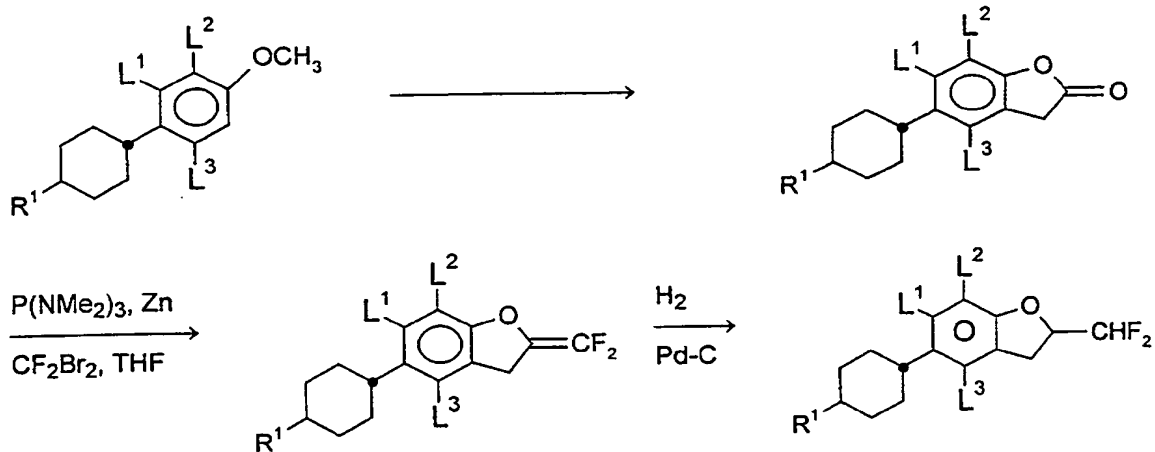
35

40

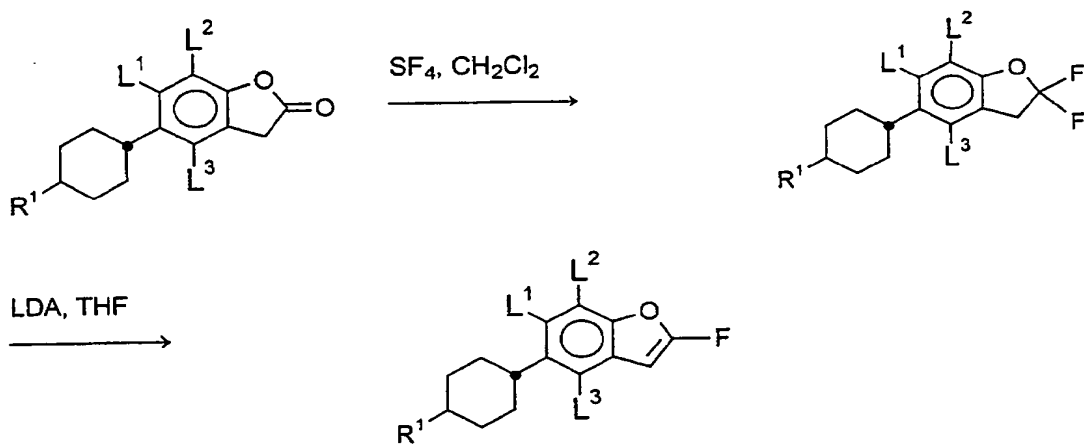
50

65

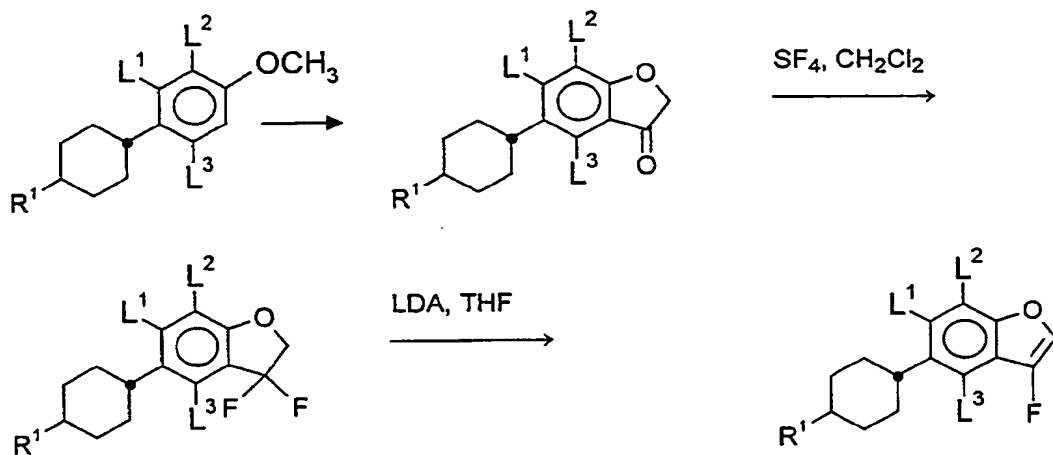
Schema 9



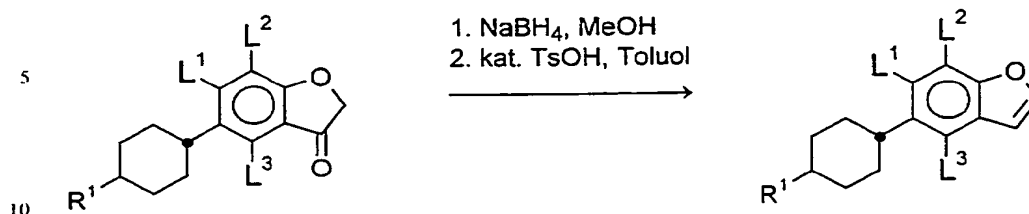
Schema 10



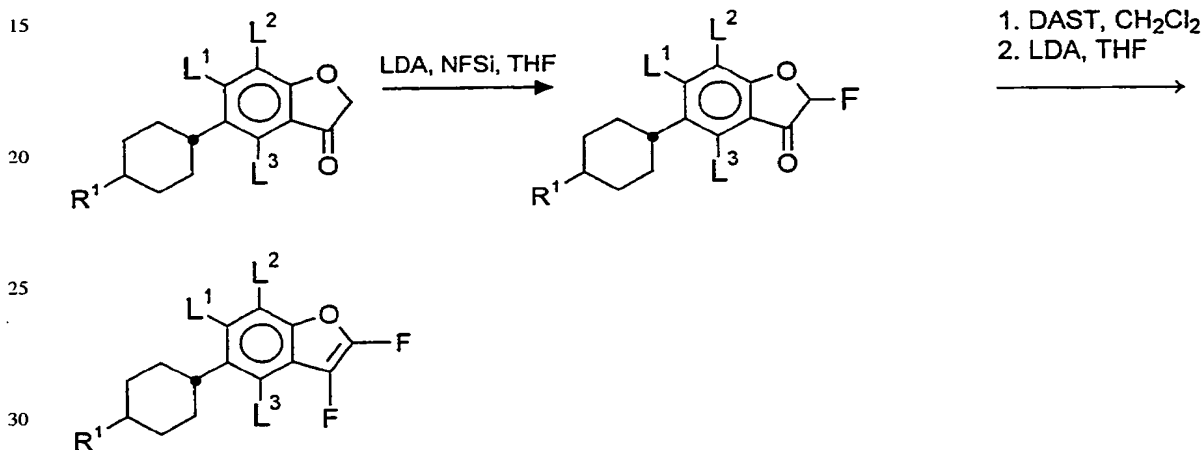
Schema 11



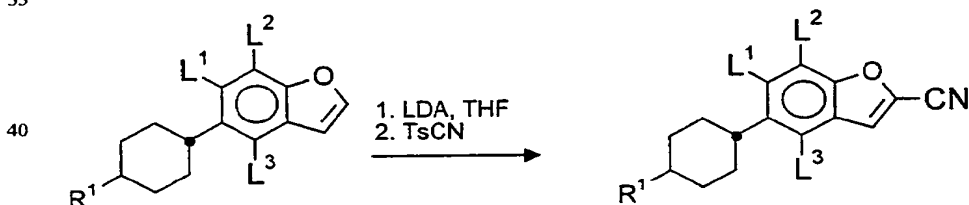
Schema 12



Schema 13



Schema 14



45 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

50 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1–4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

55 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen –50° und +250°, vorzugsweise zwischen –20° und +80°. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 65 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reak-

tionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin Z^1 oder Z^2 $-\text{CH}=\text{CH}-$ bedeutet, setzt man ein Arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Palladiumkatalysators (vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146). Geeignete Arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und Iodide, insbesondere Bromide und Iodide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor(III)-Verbindungen wie z. B. Triarylphosphanen, geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 150°C vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C arbeiten. Als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitrile oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Stilbenderivate herstellbar. Die Stilbene können weiterhin hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig. Man kann aber auch Tolane der Formel I herstellen, indem man anstelle des Olefins monosubstituiertes Acetylen einsetzt (Synthesis 627 (1980) oder Tetrahedron Lett. 27, 1171 (1986)).

Weiterhin können zur Kopplung von Aromaten Arylhalogenide mit Arylzinnverbindungen umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators wie z. B. eines Palladium(0)komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Kopplungen von Alkynyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden können analog dem von A.O. King, E. Negishi, F.J. Vilani und A. Silveira in J. Org. Chem. 43, 358 (1978) beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Tolane der Formel I, worin Z^1 oder Z^2 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bedeuten, können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 1984) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylen umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

Tolane der Formel I können auch hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃, in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat überführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C .

Zur Herstellung der lateral substituierten Fluor- oder Chlor-Verbindungen der Formel I können entsprechende Anilinderivate mit Natriumnitrit und entweder mit Tetrafluorborssäure (zur Einführung eines F-Atoms) oder mit Kupfer-(I)-chlorid (zur Einführung eines Cl-Atoms) zu den Diazoniumsalzen umgesetzt werden, die dann bei Temperaturen von 100° – 140° thermisch zersetzt werden.

Die Verknüpfung eines aromatischen Kerns mit einem nicht aromatischen Kern oder zweier nicht aromatischer Kerne erhält man vorzugsweise durch Kondensation einer lithium- oder magnesiumorganischen Verbindung mit einem Keton, falls zwischen den Kernen eine aliphatische Gruppe Z^1 und/oder Z^2 sein soll.

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogen austausch (z. B. nach Org. React. 6, 339–366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise n-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe oder einer aliphatischen Gruppe Z^1 und/oder Z^2 mit einem aromatischen Ring erfolgt vorzugsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder Acylierung dadurch, daß man die entsprechenden aromatischen Verbindungen unter Lewis-Säure-Katalyse umsetzt. Geeignete Lewis-Säuren sind z. B. SnCl₄, ZnCl₂ oder besonders AlCl₃ und TiCl₄.

Weiterhin läßt sich die Verknüpfung zweier aromatischer Ringe durch die Ullmann-Reaktion (z. B. Synthesis 1974, 9) zwischen Aryljodiden mit Kupferjodid, vorzugsweise aber zwischen einer Aryl-Kupfer-Verbindung und einem Aryljodid, oder durch die Gomberg-Bachmann-Reaktion zwischen einem Aryl-Diazoniumsalz und der entsprechenden aromatischen Verbindung (z. B. Org. React. 2, 224 (1944)) durchführen. Die Darstellung der Tolane der Formel I (Z^1 und/oder Z^2 $-\text{C}\equiv\text{C}-$) erfolgt z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Arylhalogenide mit einem Acetylid in einem basischen Lösungsmittel unter Übergangsmetallkatalyse; bevorzugt können hier Palladium-Katalysatoren verwendet werden, insbesondere ein Gemisch aus Bis(Triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Kupferjodid in Piperidin als Lösungsmittel.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Mehrfachbindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

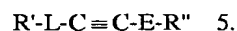
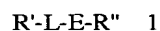
Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100° . Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Toluene und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a,

3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder $-(O)_iCH_3-(R'+1)F_kCl_l$, wobei i 0 oder 1 und k+l 1, 2 oder 3 sind. Die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%,
Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%,
Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5% bis 90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. An bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, stellt, falls erforderlich, je nach Konstitution des Endprodukts auf pH-Werte zwischen 2 und 10 ein, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyltert.-butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

AcOH: Eisessig (Essigsäure)

Ac₂O: Essigsäureanhydrid

BuLi: n-Butyllithium

DAST: Diethylamino-schwefeltrifluorid

DCC: Dicyclohexylcarbodiimid

DMF: Dimethylformamid

LDA: Lithiumdiisopropylamid

MeOH: Methanol

NaOAc: Natriumacetat

NFSi: N-Fluorbenzolsulfonimid

PdCl₂ (dppf): (Diphenylphosphinoferrocen)palladiumdichlorid

Pd-C: Palladium auf Aktivkohle

PPh₃: Triphenylphosphin

P(NMe₂)₃: Hexamethyltriäminphosphin

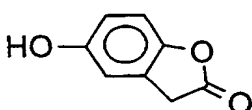
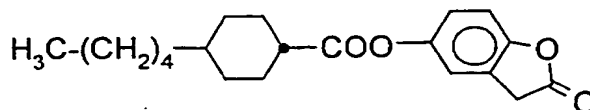
Selectfluor: N-Fluor-N-Chlormethyltriethylendiamin-bis(tetrafluorborat)

THF: Tetrahydrofuran

TsCN: p-Toluolsulfonylcyanid

TsOH: p-Toluolsulfonsäure.

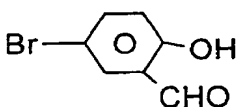
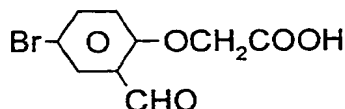
Beispiel 1

12

Ein Gemisch aus 13,3 mmol trans-4-Pentylcyclohexan-carbonsäure, 13,3 mmol 1, 16 mmol DCC und 150 ml THF wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden weitere 11 mmol DCC zugegeben und nach vierstündigem Nachrühren bei 45°C wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 2; K 139 l.

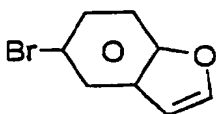
Beispiel 2

Schritt 1

34

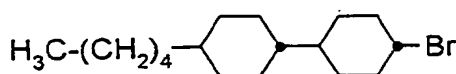
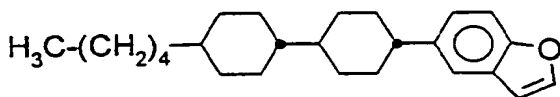
Zu einem Gemisch aus 760 mmol 3, 860 mmol Bromessigsäure und 600 ml H₂O wird unter Rühren eine Lösung von 1,5 mol NaOH in 150 ml H₂O zugegeben. Anschließend wird unter vorsichtigem Rühren 12 h zum schwachen Sieden erhitzt, danach 148 ml wäßrige Salzsäure (37 Gew.-%) zugegeben und die resultierende Suspension einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4.

Schritt 2

5

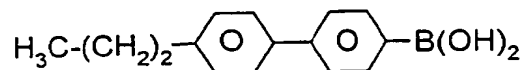
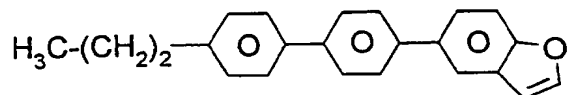
Ein Gemisch aus 530 mmol 4, 2,32 mol Natriumacetat, 490 ml Essigsäureanhydrid und 490 ml Eisessig wird unter Rühren 48 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die heiße Lösung in 2,5 l Eiswasser gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 5.

Schritt 3

67

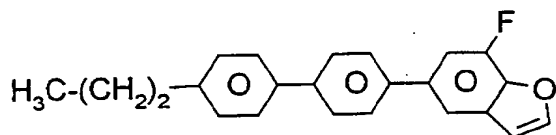
Bei 2°C werden zu 24 mmol 6, 12 mmol ZnBr₂ und 36 ml eines Toluol/THF-Gemisches (Toluol: THF 4 : 1) 48 mmol Lithium-Granulat zugegeben. Das Gemisch wird bei 5°C für 4 h mit Ultraschall behandelt, anschließend werden 24 mmol 5 und 0,2 g PdCl₂ (dppf) zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 25 ml einer gesättigten NH₄Cl-Lösung und einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 7; K 80 S_B 110 N 158 l; Δε = +0,83; Δn = +0,108.

Beispiel 3

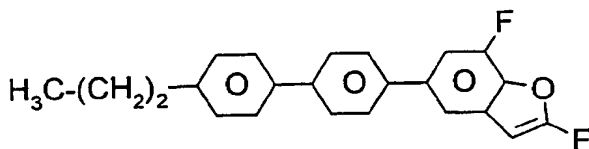
89

Zu einem Gemisch von 50 mmol 5 und 50 mmol 8 in 50 ml THF und 75 mmol NaHCO_3 in 25 ml H_2O wird eine Suspension von 0,2 g PdCl_2 , 0,6 g PPh_3 und 0,05 g NaBH_4 in 25 ml THF, die zuvor 0,5 h unter Stickstoff gerührt wurde, zugegeben. Anschließend wird 12 h refluxiert und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 9; K 187 N 189,2 l.

Beispiel 4

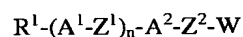
10

(Herstellung analog Beispiel 3)

11

Zu einer Lösung von 20 mmol 10 in 25 ml THF wird unter Inertgas und Rühren bei -78°C zunächst eine Lösung von 20 mmol BuLi in n-Hexan (1,8 molare Lösung) zugetropft und anschließend eine Suspension von 22 mmol Selectfluor in 35 ml Acetonitril zugegeben. Es wird 2 h bei -78°C nachgerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und weitere 12 h gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 11.

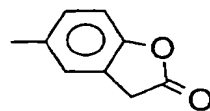
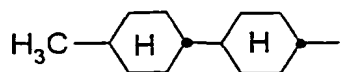
Analog den Beispielen 1 bis 4 werden hergestellt:



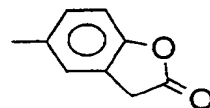
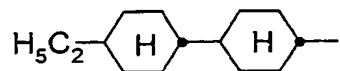
$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

W

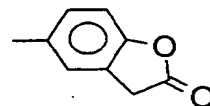
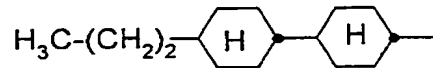
5



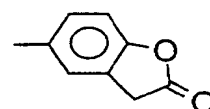
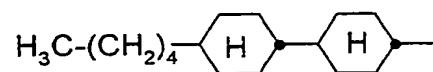
10



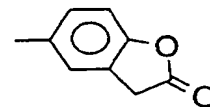
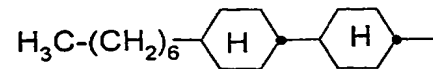
15



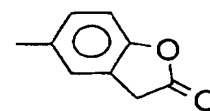
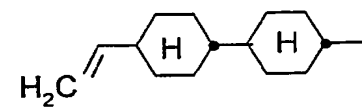
20



25



30



35

40

45

50

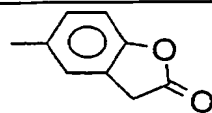
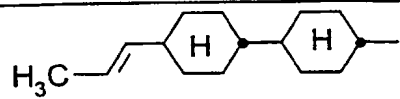
55

60

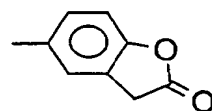
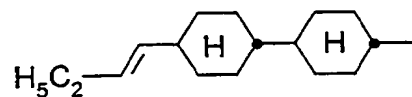
65

R¹-(A¹-Z¹)_n-A²-Z²-

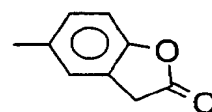
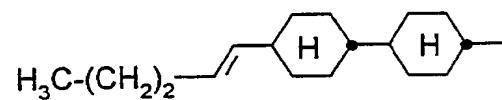
W



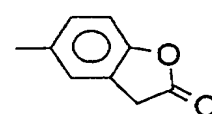
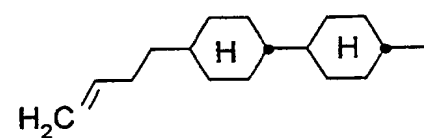
5



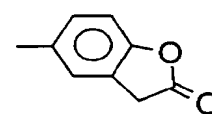
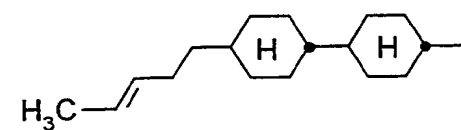
10



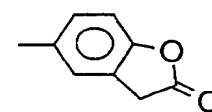
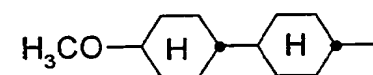
15



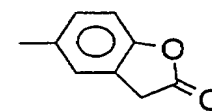
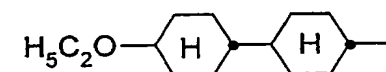
20



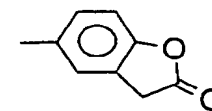
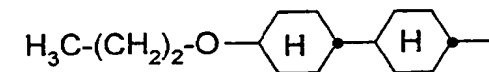
25



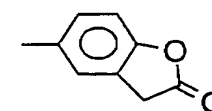
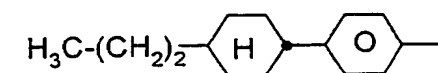
30



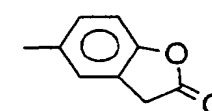
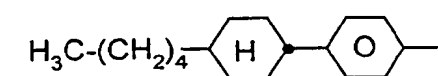
35



40



45



50

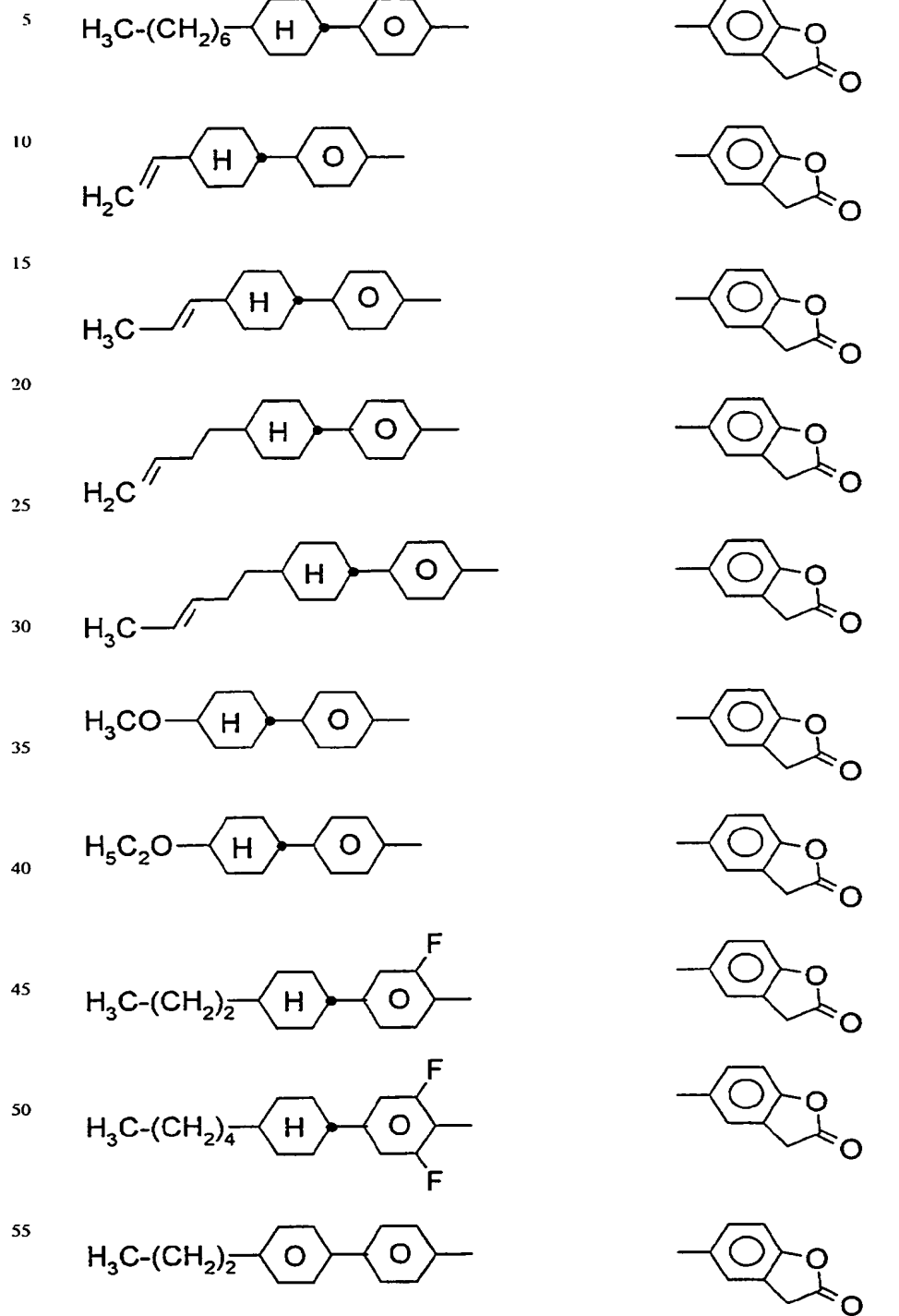
55

60

65

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

W

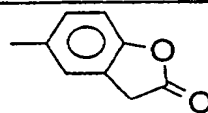
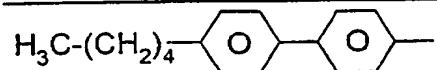


60

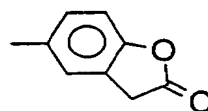
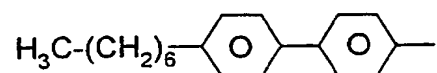
65

R¹-(A¹-Z¹)_n-A²-Z²-

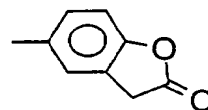
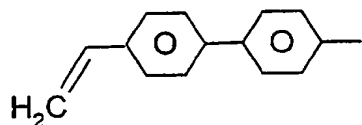
W



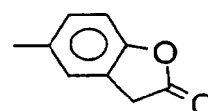
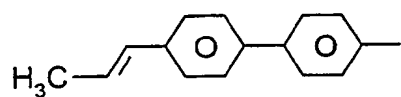
5



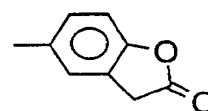
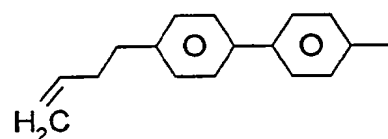
10



15

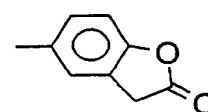
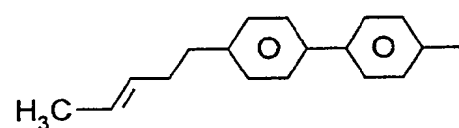


20

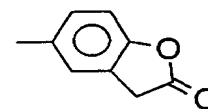
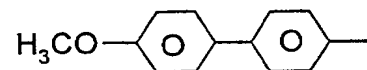


25

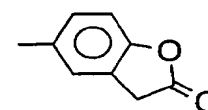
30



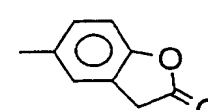
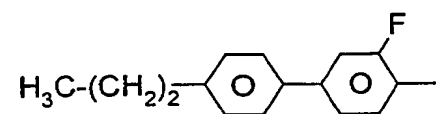
35



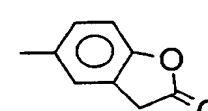
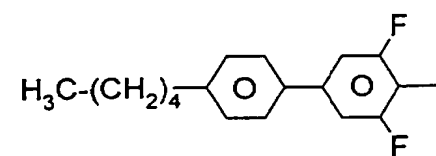
40



45



50



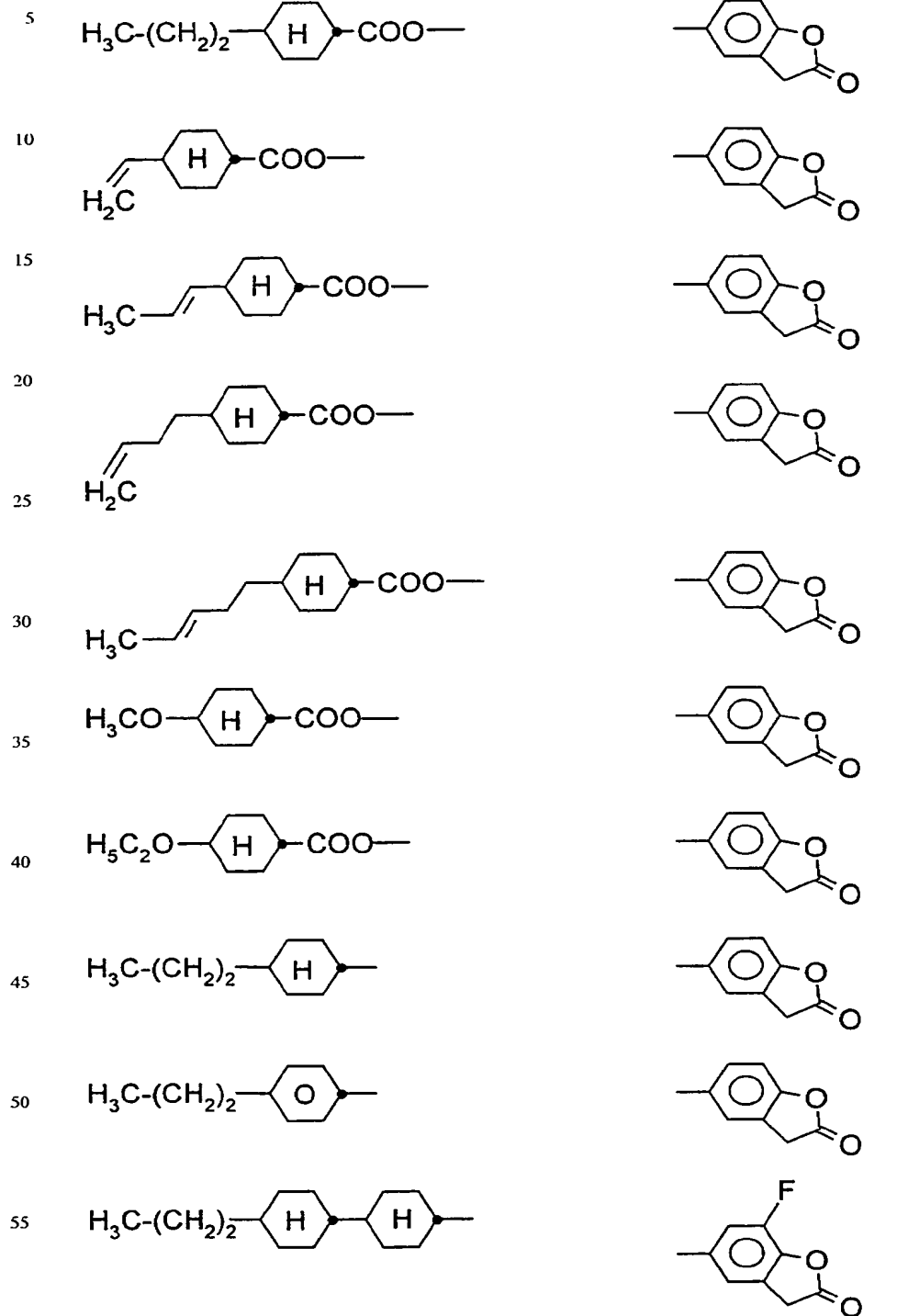
55

60

65

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

W

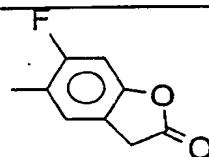
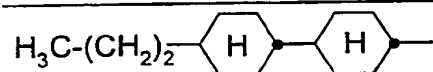


60

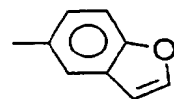
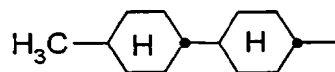
65

R¹-(A¹-Z¹)_n-A²-Z²-

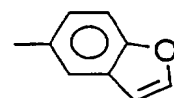
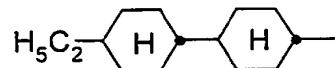
W



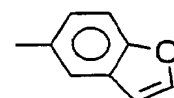
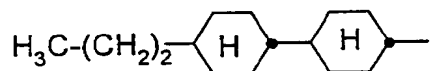
5



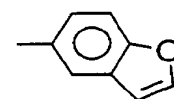
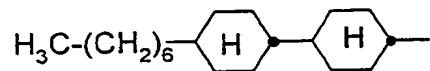
10



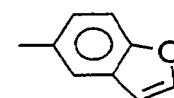
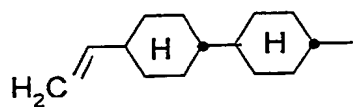
15



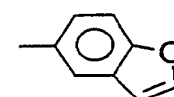
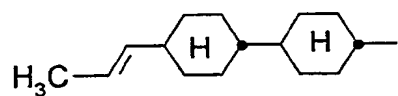
20



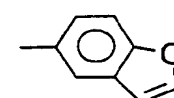
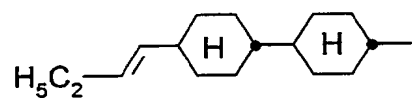
25



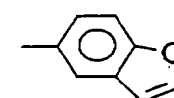
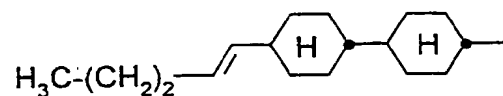
30



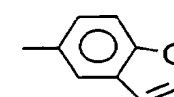
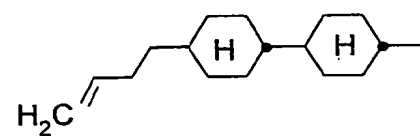
35



40



45



50

55

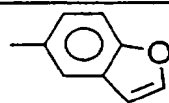
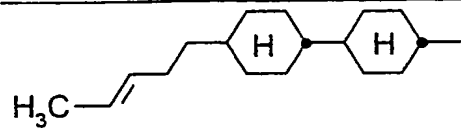
60

65

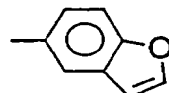
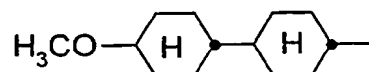
$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

W

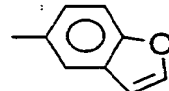
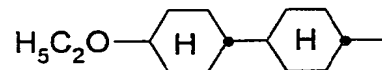
5



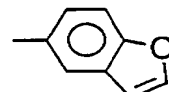
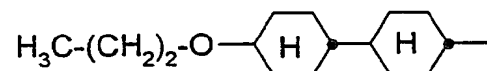
10



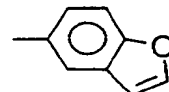
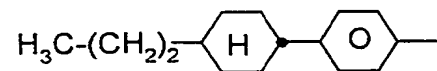
15



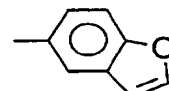
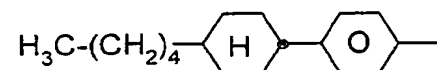
20



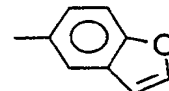
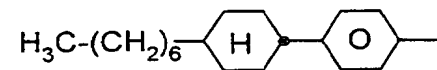
25



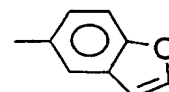
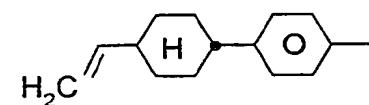
30



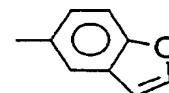
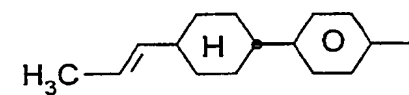
35



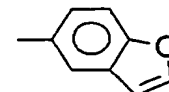
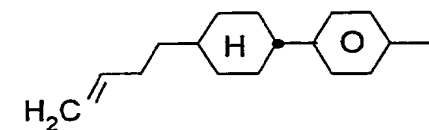
40



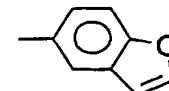
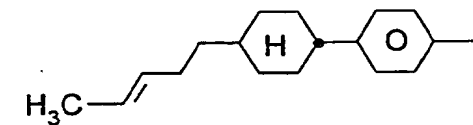
45



50



55

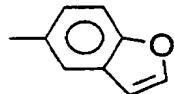
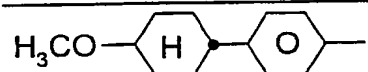


60

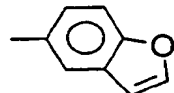
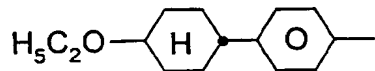
65

R¹-(A¹-Z¹)_n-A²-Z²-

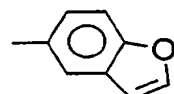
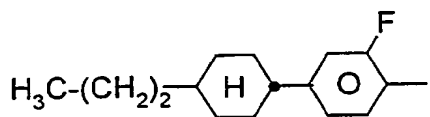
W



5

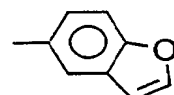
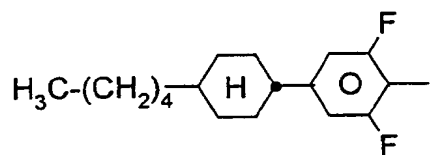


10

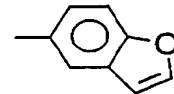
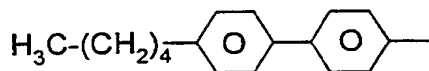


K 86 N 99.6 I;
Δε = +1,94;
Δn = +0,165

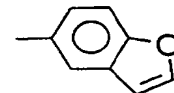
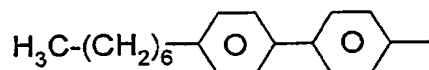
15



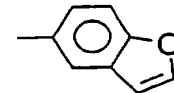
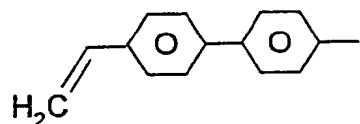
20



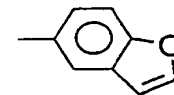
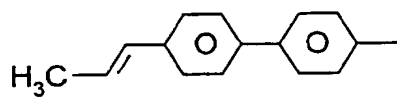
25



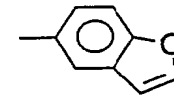
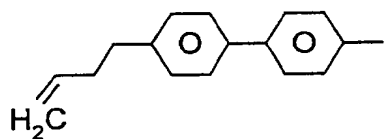
30



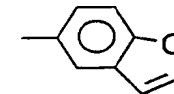
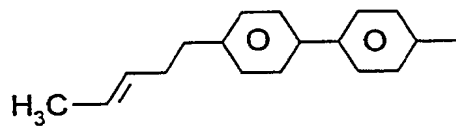
35



40



45



50

55

60

65

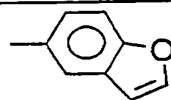
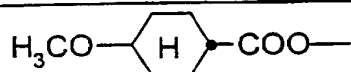
R¹-(A¹-Z¹)_n-A²-Z²-

W

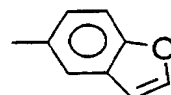
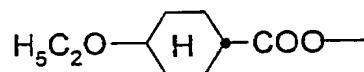
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-$

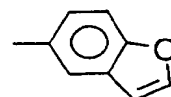
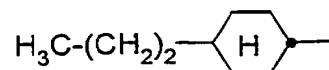
W



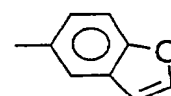
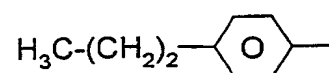
5



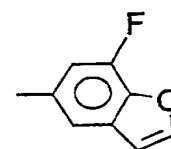
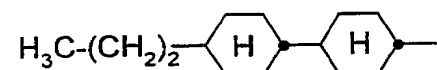
10



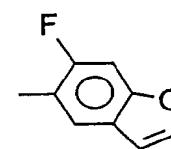
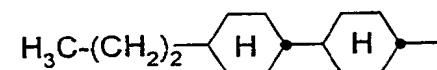
15



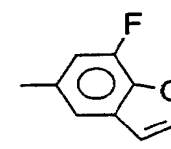
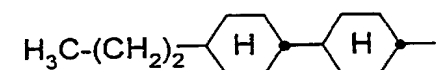
20



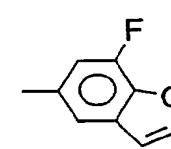
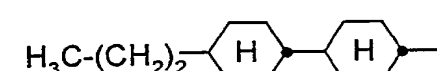
25



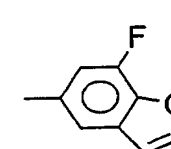
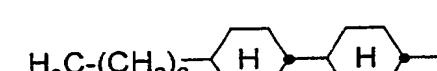
30



35



40



50

55

Patentansprüche

1. Benzofuran-Derivate der Formel I

60

$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-W$ I

worin W

65



10 L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Y CF_2 , $C=O$, $C=CF_2$ oder $CH-CHF_2$,

X^1 und X^2 jeweils unabhängig voneinander H, F, CN, einen unsubstituierten oder einen durch ein oder mehrere Fluoratom substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder einen durch ein oder mehrere Fluoratom substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen,

15 R^1 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, - \diamond -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

20 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen

a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können

b) 1,4-Cyclohexenylrest,

25 c) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

30 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, - $CH=CH$ -, - $C\equiv C$ - oder eine Einfachbindung

und

n 0, 1 oder 2

bedeuten,

wobei

35 (a) mindestens einer der Reste L^1 bis L^3 F bedeutet, oder

(b) X^2 eine andere Bedeutung als H besitzt,

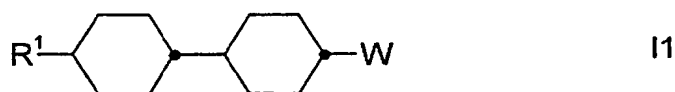
wenn X^1 ein unsubstituierter Alkyl- oder Alkoxyrest ist

und Verbindungen ausgeschlossen sind, worin L^1 und L^2 F, L^3 und X^2 H und X^1 H oder unsubstituiertes Alkyl bedeuten.

40 2. Tetrahydrofuranocyclohexan-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 ein geradkettiger unsubstituierter Alkylrest oder ein geradkettiger unsubstituierter Alkenylrest ist.

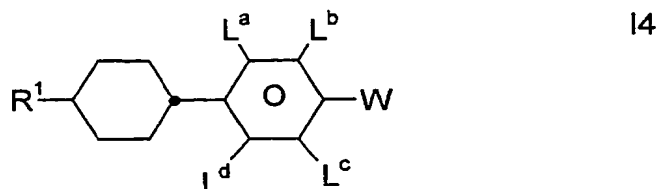
3. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n 0 und Z^2 -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung bedeuten, oder daß n 1 und Z^1 und Z^2 eine Einfachbindung bedeuten.

4. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel I1



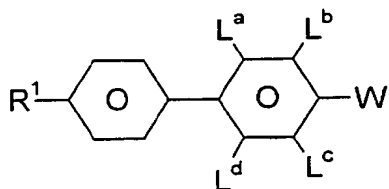
50 worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

5. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel I4



60 worin L^a , L^b , L^c und L^d jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten und R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

6. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel I5



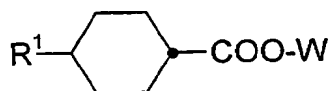
I5

5

worin L^a , L^b , L^c und L^d jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten und R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

10

7. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel I10



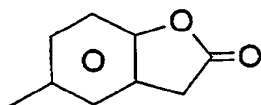
I10

15

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

8. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 7 worin W

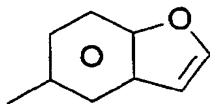
20



25

bedeutet.

9. Benzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 7 worin W



30

bedeutet.

10. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

35

11. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

12. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 11 enthält.

13. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 11 enthält.

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)